FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

Patent number: JP58069213
Publication date: 1983-04-25
Inventor: NAKAGAWA TSUNEO; YAMAGUCHI SADAMITSU; AMANO TOSHIHIKO; ASANO KOUZOU
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- international: C08F214/26
- european:
Application number: JP19810150418 19810921
Priority number(s): JP19810150418 19810921

Also published as:
EP0075312 (A2)
US4546157 (A1)
EP0075312 (A3)
EP0075312 (B1)

Abstract not available for JP58069213
Abstract of corresponding document: **US4546157**

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) from 95.8 to 80% by weight of tetrafluoroethylene, (b) from 4 to 14% by weight of hexafluoropropene, and (c) from 0.2 to 6% by weight of perfluorovinyl ether of the formula: (I) wherein n is an integer of 1 to 4, and m is an integer of 0 to 3, and having excellent stress crack resistance when formed into a molded article.

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

JP58069213

Publication Title:

Fluorine-containing copolymer

Abstract:

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) from 95.8 to 80% by weight of tetrafluoroethylene, (b) from 4 to 14% by weight of hexafluoropropene, and (c) from 0.2 to 6% by weight of perfluorovinyl ether of the formula: (I) wherein n is an integer of 1 to 4, and m is an integer of 0 to 3, and having excellent stress crack resistance when formed into a molded article.

Data supplied from the esp@cenet database - http://ep.espacenet.com

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

⑲ 日本国特許庁（JP）

⑫ 公開特許公報（A）

⑪ 特許出願公開

昭58—69213

⑤1Int. Cl.³
C 08 F 214/26
//(C 08 F 214/26
214/28
216/14)

識別記号

庁内整理番号
7342—4 J

7342—4 J

⑬公開 昭和58年(1983) 4 月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

（全 7 頁）

⑤4含フッ素共重合体

⑳特 願 昭56—150418
㉒出 願 昭56(1981) 9 月21日
⑦2発 明 者 中川恒夫
茨木市山手台 5 —10—11
⑦2発 明 者 山口貞充
吹田市山田南29— 2 —617
⑦2発 明 者 天野俊彦
摂津市一津屋 2 —21—21
⑦2発 明 者 浅野興三
茨木市北春日丘4丁目 5 番13号
⑦1出 願 人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田 1 丁目12番39号
新阪急ビル
⑦4代 理 人 弁理士 青山葆 外 2 名

明 細 書

1.発明の名称

含フッ素共重合体

2.特許請求の範囲

1.(a)テトラフルオロエチレン 9 5.8 ～ 8 0 重量%、

(b)ヘキサフルオロプロペン 4 ～ 1 4 重量%、および

(c)一般式：

$$CF_2=CF\left\{O-CF_2-\underset{CF_3}{\underset{|}{C}}F\right\}_nO-CF_2CF_2CF_3$$

〔式中、nは 1 ～ 4 の数を表わす。〕

で示されるパーフルオロビニルエーテル 0.2 ～ 6 重量%の各共重合体単位から成ることを特徴とする含フッ素共重合体。

2.テトラフルオロエチレン 9 4.5 ～ 8 3 重量%、ヘキサフルオロプロペン 5 ～ 1 3 重量%およびパーフルオロビニルエーテル 0.5 ～ 4 重量%である特許請求の範囲第 1 項記載の含フッ素共重合体。

3.一般式中のnが 1 ～ 2 の数である特許請求の範囲第 1 項記載の含フッ素共重合体。

3.発明の詳細な説明

本発明は、含フッ素共重合体に関し、更に詳しくはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンおよび特定のパーフルオロビニルエーテルの共重合単位から成る新規含フッ素共重合体に関する。

従来、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）とヘキサフルオロプロペン（以下、HFPという。）の共重合体（以下、FEP共重合体という。）は、溶融押出し可能なフッ素樹脂として知られている（米国特許第 2,5 4 9,9 3 5 号および第 2,5 9 8,2 8 8 号参照）。しかし、FEP共重合体は、耐熱性、耐候性、耐化学薬品性については優れているが、耐ストレスクラック性が劣る。これを補うためには溶融粘度を大きくする必要があるが、溶融粘度を大きくすると溶融成形性が劣るので著しく不利である。

この様なFEP共重合体の欠点を改良するために、TFEおよびHFPに第 3 の単量体としてパーフルオロアルキルビニルエーテル〔$CF_2=CF-$

$O\leftarrow CF_2\rightarrow_n CF_3$（ここでnは1または2である。）〕を加えて共重合させた含フッ素共重合体が提案されている（特公昭55-45084号公報参照）。しかし、FEP共重合体の前記欠点を改良するには該第3単量体を多量に必要とし、しかも該第3単量体は高価なものであるため、経済的な不利益を免れ難く、満足すべきものではなかつた。

一方、上記パーフルオロアルキルビニルエーテルを含めて種々のパーフルオロビニルエーテルとTFEおよびHFPとの共重合体が開示されている（特開昭53-29389号公報参照）。しかし、この共重合体も前記と同様の不利益を免れ難い。

本発明者らは、FEP共重合体の有する前記欠点を経済的に有利に改善するために鋭意研究を重ねた結果、第3単量体として、側鎖がある程度長く、耐熱性がよく、かつ共重合性の優れた特定のパーフルオロビニルエーテルを用いることにより耐ストレスクラック性がよく、成形性が優れ、かつ経済的に有利な含フッ素共重合体が得られることを見い出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、

(a)テトラフルオロエチレン95.8～80重量%、

(b)ヘキサフルオロプロペン4～14重量%、

および

(c)一般式：

$$CF_2=CF\leftarrow O-CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}\rightarrow_n O-CF_2CF_2CF_3 \quad [I]$$

〔式中、nは1～4の数を表わす。〕

で示されるパーフルオロビニルエーテル0.2～6重量%の各共重合体単位から成ることを特徴とする含フッ素共重合体に存する。

しかして、本発明の含フッ素共重合体によれば、これから得られる成形品の耐ストレスクラック性が著しく良好となる。たとえば、前記FEP共重合体の場合には分子量（または溶融粘度）を低下させると耐ストレスクラック性が低下し、特に溶融粘度が4×10^4ポイズ以下ではその傾向が著しいのに対し、本発明の含フッ素共重合体ではこの様な耐ストレスクラック性の低下はほとんど見られず、溶融粘度が1×10^4ポイズ程度であつても優れた耐ストレスクラック性を示す。

本発明の含フッ素共重合体の一成分であるパーフルオロビニルエーテル〔I〕は、たとえば特公昭39-21228号公報に開示されており、また該単量体と他のフルオロオレフインとの共重合については特公昭42-18340号公報に開示されているが、本発明に係る特定の含フッ素共重合体およびその特徴については全く知られていない。

パーフルオロビニルエーテル〔I〕は、たとえば前記特公昭39-21228号公報に記載の方法により容易に製造することができる。

本発明の含フッ素共重合体は、塊状、溶液、懸濁および乳化重合のいずれの方法によつても調製することができる。重合反応は、一般に重合開始剤によつて開始する。重合開始剤としては、生成した共重合体の熱的性質を損なわないものであれば、いずれも使用可能であり、たとえば高度にフッ素化されたパーオキサイド類で$(RfCOO\rightarrow_2$（ここでRfはパーフルオロアルキル基、ω-ヒドロパーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を表わす）で示されるジアシルパーオキサイドが好ましく使用される。

反応単量体間の接触をよくするために反応溶媒を用いることができ、好適なものとして1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン、HFPダイマーなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、ジフエニル、シクロヘキサン、水、酢酸、アセトニトリルなどが例示される。

共重合反応は、通常ラジカル重合反応において用いられる連鎖移動剤（たとえばイソパラフイン、四塩化炭素、マロン酸ジエチル、メルカプタン、ジエチルエーテル、アルコールなど）を添加することにより好ましく実施することができる。さらに、必要に応じて安定剤（たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）、pH調整剤（たとえばリン酸-リン酸塩、ホウ酸-ホウ酸塩などの緩衝剤）を用いることもできる。

その他の重合条件、たとえば反応温度、反応圧力は、特に制限されることなく、ＴＦＥとＨＦＰの共重合に際して従来採用されてきた条件をそのまま適用することができる。通常、反応温度としては１０～５０℃、好ましくは２０～４０℃、より好ましくは室温付近の温度が採用され、反応圧力としては５～２５kg／cm²Ｇ、通常単量体の自生圧力が採用される。

各単量体の割合は、上記の通り、ＴＦＥ９５.８～８０重量％、ＨＦＰ４～１４重量％およびパーフルオロビニルエーテル〔Ⅰ〕0.2～６重量％であり、好ましくはＴＦＥ９４.５～８８重量％、ＨＦＰ５～１３重量％およびパーフルオロビニルエーテル〔Ⅰ〕0.5～４重量％である。パーフルオロビニルエーテルの割合が0.2重量％以下では目的とする耐ストレスクラック性が改良されず、ＦＥＰ共重合体の前記問題点を解決することができず、また６重量％以上になると共重合体の融点が著しく低下して好ましくない。

次に実施例、比較例および応用例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例に示す共重合体の物性値は、以下の測定方法により測定した。

共重合体組成

共重合体中のパーフルオロビニルエーテルおよびＨＦＰの含有量は、３５０℃で加熱成形した厚さ0.０５±0.０１mmおよび0.１０±0.０１mmのフィルムを用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、算出した（赤外線吸収スペクトル測定機として島津製作所製ＩＲ－４４０使用）。

共重合体中のパーフルオロビニルエーテルに基づく特性吸収は９９８cm^{-1}および１３４０cm^{-1}であるが、９９８cm^{-1}の吸収はＨＦＰに基く特性吸収である９８０cm^{-1}に近接するために重なる。そこで共重合体中のｎ＝１であるパーフルオロビニルエーテル（以下、ｎ－１ＶＥという。）の含有量は、厚さ0.１０mmのフィルムの測定から１３４０cm^{-1}の波数における吸光度と２３５０cm^{-1}の波数における吸光度より下式に基づいて算出した。

$$n-1\ VE(\text{重量}\%) = 2.4 \times \frac{D_{1340\,cm^{-1}}}{D_{2350\,cm^{-1}}}$$

（ここで$D_{1340cm^{-1}}$は１３４０cm^{-1}の波数の吸光度、$D_{2350cm^{-1}}$は２３５０cm^{-1}の波数の吸光度である。）。

ＨＦＰの含有量は、厚さ0.０５mmのフィルムを測定し、９８０cm^{-1}の波数の吸光度からｎ－１ＶＥ含量を補正した次式に基づいて算出した。

$$HFP(\text{重量}\%) = 3.2\left[\frac{D_{982\,cm^{-1}}}{D_{2350\,cm^{-1}}} - 0.25\times n\text{-}1VE(\text{重量}\%)\right]$$

ＴＦＥ／ＨＦＰ／$CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_3$（以下、ｎ－０ＶＥという。）共重合体については、ｎ－１ＶＥの場合と同様に赤外線吸収スペクトルから次式により算出した。

$$n-0\ VE(\text{重量}\%) = 3.75 \times \frac{D_{1340\,cm^{-1}}}{D_{2350\,cm^{-1}}}$$

（フィルムの厚さ0.１０mm）

$$HFP(\text{重量}\%) = 3.2\left[\frac{D_{982\,cm^{-1}}}{D_{2350\,cm^{-1}}} - 0.18\times n\text{-}0\ VE(\text{重量}\%)\right]$$

（フィルムの厚さ0.０５mm）

(b)非溶融粘度

島津製作所製高化式フローテスターを用い、共重合体を内径9.５mmのシリンダーに装填し、温度３８０℃で５分間保つた後、７kgのピストン荷重下に内径2.１mm、長さ８mmのオリフイスを通して押し出し、このときの押出速度（g／分）で５３１５０を割つた値を比溶融粘度として求めた。

(c)融点

パーキンエルマー製ＤＳＣⅡ型を用い、昇温速度１０℃／分で室温から昇温し、融解曲線の最大値を融点とした。

実施例１

水１０００部（重量部、以下同様）を収容できる撹拌機付ガラス製オートクレーブに、脱ミネラル、脱空気した純水２６０部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、これを排除し、ここにまずｎ－１ＶＥ（ｎ＝１のパーフルオロビニルエーテル〔Ⅰ〕）１０部、次いでＨＦＰ２６０部を圧入した。オートクレーブ内容物の撹拌を開始し、温度を２５℃に調節した。次いでＴＦＥ

を圧入して圧力を8.5 kg／cm²Gにした。ここへ重合開始剤としてジ（ω－[redacted]ロドデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド（以下、ＤＨＰという。）0.57部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、圧力の降下に応じてＴＦＥを追加圧入し、オートクレーブ内の圧力を8.0～8.5 kg／cm²Gに保った。開始剤を添加してから５０分後に分子量調節を行うために連鎖移動剤としてメタノール8.5部を添加した。反応開始５時間後にＤＨＰ0.29部を追加して、反応を１０.８時間行った後、未反応単量体と粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、１２０℃で２４時間乾燥して共重合体８８部を得た。得られた共重合体の組成：ＨＦＰ１２.６重量％、ｎ－１ＶＥ1.5重量％。融点２６５℃。比溶融粘度2.1×10⁴ ポイズ。

実施例２

ｎ－１ＶＥ４部およびメタノール１７部を用い、反応時間を8.5時間とする以外は実施例１と同様の手段を繰り返して共重合体６２部を得た。組成：ＨＦＰ１０.３重量％、ｎ－１ＶＥ0.7重量％。融点２７４℃。比[redacted]粘度2.4×10⁴ ポイズ。

実施例３

水３０部を収容できる撹拌機付ガラスライニングオートクレーブに脱ミネラル、脱空気した純水１０部および炭酸水素ナトリウム0.01部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、これを排除し、ここにまずｎ－１ＶＥ0.36部、次いでＨＦＰ１０部を圧入した。オートクレーブ内容物の撹拌を開始し、温度を２４℃に調節した。次いでＴＦＥを圧入して圧力を8.4 kg／cm²Gにした。ここへ開始剤としてＤＨＰ0.005部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、ＴＦＥを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を8.4 kg／cm²Gに保った。反応開始から６、１１、１６、２１および２１時間後に、ＤＨＰ0.005部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から３、８、１５および２６時間後に連鎖移動剤としてメタノール0.11部をそれぞれ添加した。反応を３３時間行った後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、１２０℃で２４時間乾燥して共重合体8.5部を得た。組成：ＨＦＰ１１.３重量％、ｎ－１ＶＥ2.0重量％。融点２６５℃。比溶融粘度1.6×10⁴ ポイズ。

実施例４

開始剤としてＤＨＰを反応開始時に0.003部および反応開始から６、１１ならびに１６時間後に0.003部添加し、反応開始から２、１１および１５時間後にメタノール0.1部を添加し、反応時間を２８時間とする以外は実施例３と同様の手順を繰り返して共重合体4.3部を得た。組成：ＨＦＰ１１.２重量％、ｎ－１ＶＥ2.2重量％。融点２６９℃。比溶融粘度4.4×10⁴ ポイズ。

実施例５

ｎ－１ＶＥを0.12部用い、開始剤としてＤＨＰを反応開始時に0.003部および反応開始から６、１１、１６ならびに２１時間後に0.003部添加し、メタノールを反応開始から３、１４および２２時間後に0.11部添加し、反応時間を２４時間とする以外は実施例３と同様の手順を繰り返して共重合体4.4部を得た。組成ＨＦＰ１０.７重量％、ｎ－１ＶＥ0.9重量％。融点２６５℃。比溶融粘度5.5×10⁴ ポイズ。

実施例６

ｎ－１ＶＥの代りに $CF_2=CF\leftarrow O-CF_2-\underset{CF_3}{\underset{|}{CF}}\rightarrow_2 OCF_2-CF_2CF_3$（以下、ｎ－２ＶＥという。）１０部を用い、メタノール5.3部を添加し、反応時間を7.8時間とする以外は実施例１と同様の手順を繰り返して共重合体６４.５部を得た。融点２６６℃。比溶融粘度2.4×10⁴ ポイズ。

実施例７

ｎ－２ＶＥ４部およびメタノール5.3部を用い、反応時間を8.5時間とする以外は実施例１と同様の手順を繰り返して共重合体７１.３部を得た。融点２６８℃。比溶融粘度2.1×10⁴ ポイズ。

比較例１～３

第１表に示すパーフルオロビニルエーテル（比較例１では用いず）を用い、同表に示す量でアルコールを添加し、反応時間を同表に示す時間とす

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

る以外は実施例1と同様の[redacted]を繰り返して同表に示す量の共重合体を得た。得られた共重合体の組成、融点および比溶融粘度を同じく第1表に示す。

（以下余白）

第1表

出発原料			メタノール (部)	重合時間 (hr)	共重合体 得量 (部)	共重合体 組成 (重量%) HFP	共重合体 組成 (重量%) パーフルオロビニルエーテル	共重合体 融点 (℃)	共重合体 比溶融粘度 (ポイズ)
	パーフルオロビニルエーテル 化合物	パーフルオロビニルエーテル 仕込量(部)							
1	——	——	3.5	6.3	64	13.1	——	264	5.4×10^4
2	n-0VE[1]	10.5	10.0	8.5	98	9.8	2.6	267	2.6×10^4
3	n-0VE[1]	4.0	10.0	10.8	74	9.8	1.2	276	1.8×10^4

注：1) $CF_2=CF-O-CF_2CF_2CF_3$

この様にして得られた共重合体の耐ストレスクラック性能を次の様な苛酷な測定法により評価した。

テストピースの作成

80φの金型にアルミニウム箔をひき、共重合体85gを入れ、上からアルミニウム箔で覆つて共重合体をサンドイツチ状にする。この様にして共重合体を入れた金型を380℃に加熱したヒートプレスに25分間保持した後、45kg／cmの圧で2分間加圧する。その後直ちに50kg／cmの圧で加圧しながら水冷して厚さ2mmのシートを得る。得られたシートをJIS K 6301の1号ダンベル型で打ち抜き、テストピースの中心に長軸に対して垂直に幅5mm、深さ0.4mmのノツチをつけて耐ストレスクラック測定用テストピースとする。

耐ストレスクラック測定

引張り試験機（新興通信株式会社製TOM-500）を用い、これに付属した恒温槽を200℃に保持し、テストピースを該試験機のチヤツクに装着する。10分後、クロスヘツド速度5mm／分で8.9kg／cmの応力まで到達させる。この状態で保持し、応力緩和により低下した応力を8分ごとに8.9kg／cmに戻す。この様にしてテストピースが破断するまでに要する時間を測定する。

実施例2、比較例1および比較例3で得た共重合体を用いて上述の手順に従い耐ストレスクラック性を測定した。

比較例1の共重合体は比溶融粘度が高いにもかかわらず、わずかクロスヘツド始動時から4分で破断し、比較例3の共重合体は10分で破断した。一方実施例2の共重合体では60分以上破断しなかつた。

第2表

重合体	破断時間（分）
実施例2	＞60
比較例1	4
比較例3	10

実施例1および比較例2の共重合体から作成したテストピースを上記と同様にチヤツクに装着し、

10分後、クロスヘッド速度5㎜／分で29.4kg／cmの応力まで到達させた。[redacted]状態で保持し、応力緩和により低下した応力を8分ごとに29.4kg／cmに戻した。

破断時間は、比較例2の共重合体では34分であり、実施例1の共重合体では比溶融粘度が比較例2のものより低いにもかかわらず、47分と長かつた。

第3表

重合体	破断時間(分)
実施例1	47
比較例2	34

応用例

各実施例および比較例で得た共重合体を直径約3.0㎜×長さ約3.0㎜のペレットにし、下記の条件で電線被覆押出機により電線(径0.40㎜)を被覆し、最高被覆速度および被覆電線の物性を測定した。

電線被覆押出機

シリンダー径　30.㎜

スクリューL／D　[redacted]

圧縮比　[redacted]2.74

ダイチップの径　4㎜×7㎜

シリンダーの温度

後部　360℃

中部　390℃

前部　400℃

アダプター温度　400℃

ダイヘッド温度　410℃

ダイチップ温度　410℃

引落し率は約100として被覆電線を得た。結果を第2表に示す。

第2表

	共重合体	最高被覆速度(m/分)	被覆厚み(㎜)	引張強さ T.S.(kg/㎟)	引張強さ el(%)
応用例1	実施例5	55	0.15	2.99	428
〃 2	〃 4	75	0.18	3.66	501
〃 3	〃 3	200	0.16	3.68	556
比較応用例1	比較例2	45	0.15	2.85	454

手続補正書(自発)

昭和57年　3月　8日

特許庁長官　殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第　150418　号

2. 発明の名称

含フツ素共重合体

3. 補正をする者

事件との関係　特許出願人

住所　大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル

名称　(285) ダイキン工業株式会社

代表者　山　田　稔

4. 代理人

住所　大阪府大阪市東区本町2－10　本町ビル内

氏名　弁理士(6214)青　山　葆　ほか2名

5. 補正命令の日付　(自発)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の[redacted]

特許 57.3.10 出願第二課 [redacted]

7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の個所を補正します。

(1) 10頁1行、「非溶融」とあるを「比溶融」と訂正。

(2) 18頁5行、「測定する」とあるを「測定し、3回測定した平均値を測定値とする(以下同様)」と訂正。

以　上

手　続　補　正　書（自　発）

昭和５７年１２月[適]日

特許庁長官殿

1．事件の表示
　昭和５６年特許願第１５０４１８号

2．発明の名称
　含フッ素共重合体

3．補正をする者
　事件との関係　特許出願人
　住所　大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号
　　新阪急ビル
　名称　（２８５）　ダイキン工業株式会社
　　代表者　山　田　　稔

4．代　理　人　　〒５４１
　住所　大阪府大阪市東区本町2-10　本町ビル内
　氏名　弁理士　（6214）　青　山，　葆　（ほか２名）

5．補正命令の日付：（自　発）

6．補正の対象
　明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7．補正の内容
　明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を補正します。

（1）　１０頁３行、「９．５」を「１１．３」と訂正。

以　上